

文章编号: 1001-6112(2007)06-0609-03

应用化学降解方法研究固体沥青

——以川东北固体沥青为例

王涌泉, 熊永强, 李 芸

(中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采用选择性化学降解方法并结合多种有机地球化学测定手段对川东北固体沥青的母质来源及成因进行了研究。与固体沥青中可溶有机质的对比结果表明, 化学降解释放出的生物标志化合物具有相对低的热演化程度, 可以反映早期的母质特征。生物标志化合物参数和沥青反射率数据表明此类固体沥青经历了相对较高的热演化作用, 并可能遭受了一定的生物降解。由生物标志化合物推测该样品固体沥青的母源以菌藻类低等水生生物为主, 且沉积在一个具有一定咸度或水体较深的环境。

关键词: 选择性化学降解; 生物标志化合物; 固体沥青; 四川盆地

中图分类号: TE135.6

文献标识码: A

INVESTIGATION OF THE SOLID BITUMEN BY CHEMICAL DEGRADATION METHOD

—A CASE STUDY OF THE SOLID BITUMEN FROM
THE NORTHEASTERN SICHUAN BASIN

Wang Yongquan, Xiong Yongqiang, Li Yun

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS,
Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: An investigation on the parent material and the genesis of the solid bitumen from the northeastern Sichuan Basin has been carried out by using the selective chemical degradation method combined with various organic geochemical analysis and measurement techniques. Compared with the soluble organic matter extracted from the solid bitumen sample, the biomarker obtained by the chemical degradation method has relatively lower thermal maturity, and can reflect the characteristics of the parent materials of the early evolution stage. The data of the biomarker parameters and the bitumen reflectivity indicate that the solid bitumen has experienced a relatively high thermal evolution, and possibly has undergone a certain degree of biodegradation. Based on the biomarker distribution of the solid bitumen in the sample, it can be inferred that the precursor of the solid bitumen dominantly derives from the low-level aquatic biota such as the bacteria and the algae, which were deposited under a brackish or relatively deep water environment.

Key words: selective chemical degradation; biomarker; solid bitumen; the Sichuan Basin

川东北长兴组生物礁和飞仙关组鲕滩气藏中的天然气属古油藏裂解成因, 残余物——固体沥青大量存在, 前人已对此做过大量研究^[1~6]。由于这类有机质经历的热演化程度较高, 其中可溶部分含量较少, 且大部分生标参数已失效, 又很难找到镜煤、孢粉等有机显微组分, 因此常规的有机地球化学方法已不适用于这类固体沥青的研究。本文采

用选择性化学降解^[7,8]方法对川东北固体沥青进行研究, 以期提供有关其形成环境与母源等方面更多的信息。

1 实验

1.1 化学降解

首先对取自川东北盘龙洞地区地表的固体沥

收稿日期: 2006-09-11; 修订日期: 2007-10-09。

作者简介: 王涌泉(1981—), 男(汉族), 湖北潜江人, 硕士生, 主要从事油气地球化学方面的工作。

基金项目: 国家自然科学基金项目(40372070)。

青样进行索氏抽提 72 h, 抽提过的样品再进行脱硫和四氧化钨氧化等化学降解处理。

脱硫处理:向 20 mL 甲醇/四氢呋喃(1:1 v/v)混合液中加入 300 mg 氯化镍和 300 mg 硼氢化钠, 再加入固体沥青, 在恒温水浴中回流 2 h; 回流结束后, 离心分离; 收集上层清液, 残渣用二氯甲烷/甲醇(1:1 v/v)混合液清洗 3 次; 将洗出液与上层清液合并入分液漏斗, 加入饱和氯化钠水溶液和二氯甲烷, 萃取多次, 收集有机层, 经旋转浓缩, 干燥, 得脱硫产物。重复上述操作 3 次。所得产物先用乙酸酐/吡啶(1:1 v/v)进行脂肪醇的衍生化, 然后用三氟化硼—甲醇酯化法进行脂肪酸的衍生化, 再分别进行色谱和色谱—质谱分析。

四氧化钨氧化处理:将脱硫后的残渣置于 50 mL 平底烧瓶, 加入四氯化碳(10 mL)、乙腈(10 mL)、二次水(10 mL), 以及三氯化钨(2 mg)和高碘酸钠(1.5 mg), 室温下搅动 24 h; 离心分离, 分别取出上面的水层和下面的有机层; 残渣分别用甲醇和二次水清洗 3 次, 离心分离; 将洗出液与上面所得的水层合并, 用 6 M 盐酸酸化到 pH 值为 1; 用二氯甲烷萃取, 萃取液与前面所得的有机层合并, 旋转浓缩, 干燥, 得氧化产物。重复上述操作 3 次。将所得氧化物用三氟化硼—甲醇溶液进行脂肪酸的衍生化, 然后进行色谱和色谱—质谱分析。

1.2 测定

1.2.1 气相色谱分析

气相色谱分析使用美国 Finigan 公司 Trace GC Ultra 型气相色谱仪, 色谱柱为 HP5 弹性毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm), 起始温度为 80 °C, 恒定 5 min, 再以 4 °C/min 升至 290 °C, 恒定 25 min。采用氮气作载气, FID 检测器。

1.2.2 气相色谱—质谱分析

气相色谱—质谱分析使用 Micromass Platform II 型质谱仪, 色谱柱使用 DB-5MS 弹性毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm×0.25 μm), 起始温度为 80 °C, 恒定 5 min, 再以 3 °C/min 升至 290 °C, 恒定 25 min。质谱条件: 采用电子轰击离子源, 电

离能为 70 eV, 离子源温度为 250 °C。

2 结果和讨论

在显微镜下测得该固体沥青样品(PLD)的沥青反射率 R_b 为 2.49%, 据关系式 $R_b = 0.618 R_b + 0.4^{[9]}$ 计算得到 R_o 为 1.94%, 可知该样品固体沥青的成熟度较高, 达到高一过成熟阶段。其抽提物中的各种生标参数如表 1 所示, 一些反映成熟度的生物标志物参数, 如 C_{29} 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 和 C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 已达平衡, 也说明固体沥青的演化程度较高, 超出了这类参数的适用范围。图 1 给出了抽提物中饱和烃组分的总离子流分布, 较强的“UCM”(未分辨的复杂化合物)和较高的 Pr/nC_{17} , Ph/nC_{18} 表明可能遭受了一定的生物降解作用。

伽马蜡烷来自于喜盐的四膜虫醇(Tatrymanol) 原生动, 是可以反映沉积水体盐度的生物标志物, 另外, 它的形成也与水体分层有关, 处在分层段的烃源岩往往具有较高的伽马蜡烷^[10,11]。固体沥青样品可溶有机质中含有一定的伽马蜡烷, 推测沉积环境可能为具有一定咸度或水体较深的环境。

图 2 为该固体沥青样品脱硫和氧化产物的总离子流图。如图 2 所示, 样品的脱硫产物和氧化产物都以直链一元脂肪酸($C_{14}-C_{24}$)为主, 且主要为 C_{16} 和 C_{18} 一元脂肪酸(邻苯二甲酸酯可能为污染), 具有明显的偶碳优势, 由此推测它们的母源以低等水生生物为主; 脱硫产物中含有一定量的正构烷烃, 主要分布范围为 $C_{18}-C_{32}$, 主峰碳为 C_{25} , 不具偶碳优势, 推测可能为残留的未被抽提出的可溶部分。

m/z 191 和 m/z 217 质量色谱图(图 3)揭示降解产物中还含有一定量的生物标志化合物, 如丰富的三环萜烷, 藿烷以 $17\alpha, 21\beta(H)-C_{30}$ 藿烷为主。其中三环萜烷碳数分布较宽, 为 $C_{19}-C_{25}$, 以 C_{23} 为主峰, 推测该地区可能为微咸水环境, 同时也表明菌藻类等低等水生生物输入标志^[12]。规则甾烷呈现“V”字形分布, 也反映了母源以低等水生生物为主^[13]。

表 1 川东北某样品固体沥青生标参数

Table 1 Biomaker parameters of the solid bitumen sample from the northeastern Sichuan Basin

样品	类型	Ts/ (Ts+Tm)	C_{31} 藿烷 22S/(22S+22R)	C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)	C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	甾烷, %		
						C_{27}	C_{28}	C_{29}
	可溶有机质	0.45	0.62	0.47	0.42	0.37	0.28	0.35
PLD	脱硫产物	0.43	0.58	0.46	0.38	0.39	0.23	0.38
	氧化产物	—	—	0.38	0.27	0.34	0.29	0.37

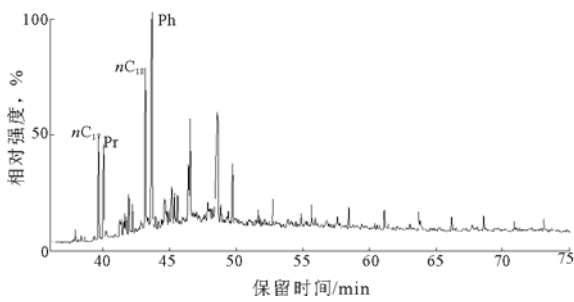


图1 川东北固体沥青中可溶有机质饱和烃的总离子流
Fig. 1 Total ion current chromatogram of the saturated hydrocarbons in the soluble organic matter of the solid bitumen sample from the northeastern Sichuan Basin

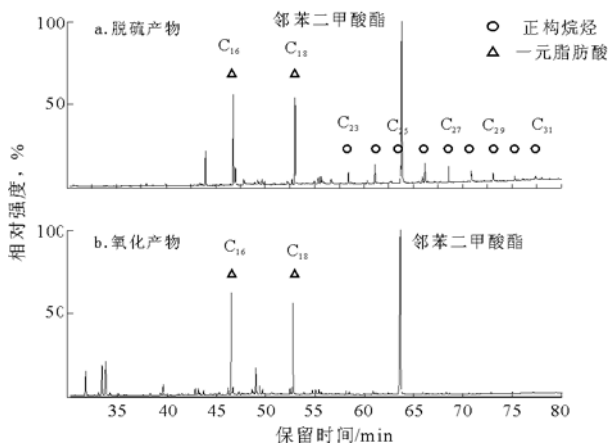


图2 川东北固体沥青样品化学降解产物的总离子流
Fig. 2 Total ion current chromatograms of the degradation products of the solid bitumen sample from the northeastern Sichuan Basin

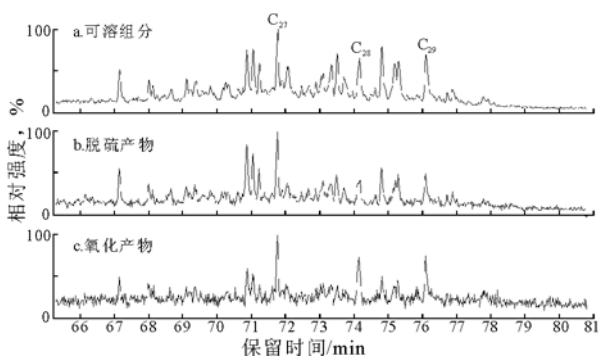


图3 川东北固体沥青样品 m/z 217 质量色谱图
Fig. 3 m/z 217 mass chromatograms of the solid bitumen sample from the northeastern Sichuan Basin

与可溶有机质的对比结果(表1,图3)表明,化学降解释放出的生标化合物具有相对低的热演化程度,如 C_{29} 甾烷 $20S/(20R+20S)$ 和 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 值都比可溶有机质的相应值低,尤其氧化产物更为明显;另外,脱硫产物和氧化产物中的直

链一元脂肪酸具有明显的偶碳优势(图2),反映热演化程度较低。因此,化学降解释放出的生标化合物可以反映早期的母质特征。

3 结论

由于固体沥青的不可溶性,许多常规方法难以对其进行有效的研究,采用化学降解方法可以释放出大量生标化合物,提供有关其母源及古沉积环境的信息。通过对 PLD 纯沥青样品中可溶有机质和化学降解产物的分析,可知该样品固体沥青的母质以菌藻类低等水生生物来源为主,沉积在一个具有一定咸度或水体较深的环境,且经历的热演化程度较高。

参考文献:

- 1 马永生,傅强,郭彤楼等. 川东北地区普光气田长兴—飞仙关气藏成藏模式与成藏过程[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 455~461
- 2 蔡立国,饶丹,潘文蕾等. 川东北地区普光气田成藏模式研究[J]. 石油实验地质, 2005, 27(5): 462~467
- 3 谢增业,田世澄,魏国齐等. 川东北飞仙关组储层沥青与古油藏研究[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(3): 283~287
- 4 谢增业,魏国齐,李剑等. 川东北飞仙关组鲕滩储层沥青与天然气成藏过程[J]. 天然气工业, 2004, 24(12): 17~19
- 5 刘德汉,肖贤明,熊永强等. 四川东部飞仙关组鲕滩气藏储层含自然硫不混溶包裹体及硫化氢成因研究[J]. 中国科学(D辑), 2006, 36(6): 520~532
- 6 林峰,王廷栋,代鸿鸣等. 四川盆地碳酸盐岩储层中固体运移沥青的性质和成因[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(3): 174~178
- 7 Peng P A, Morales-Izquierdo A, Hogg A, et al. Molecular structure of athabasca asphaltene: Sulfide, ether, and ester linkages[J]. Energy & Fuels, 1997, 11: 1171~1187
- 8 朱军,李术元,郭绍辉. 生物降解原油研究的新方法[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(1): 1~5
- 9 Jacob H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid oil bitumen ("migrabitumen") [J]. International Journal of Coal Geology, 1989, 11(1): 65~79
- 10 范璞. 指示沉积古环境的生物标志化合物[A]. 见:中国科学院兰州地质研究所. 生物、气体地球化学开放研究实验室研究年报[R]. 兰州:甘肃科学技术出版社, 1987. 47~87
- 11 Sinninghe Damste J S, Kenig F, Koopmans M P, et al. Evidence for cammacerane as an indicator of water. Column Stratification [J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1995, 59(9): 1895~1900
- 12 胡伯良. 塔里木盆地北部沙雅隆起雅克拉构造油气化学特征及其生成、运移及聚集[J]. 石油实验地质, 1990, 12(3): 232~247
- 13 李丕龙,于建国,付瑾平等. 陆相断陷盆地油气地质与勘探(三)[M]. 北京:石油工业出版社, 2003. 84~108